

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 0 5 6 2
Application Number:

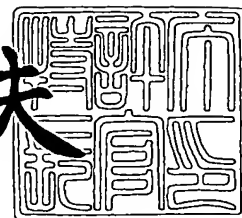
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 4 0 5 6 2]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 9 4 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001857

【提出日】 平成15年 2月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下関三井化学株式会社内

【氏名】 吉川 明男

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下関三井化学株式会社内

【氏名】 金山 重夫

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下関三井化学株式会社内

【氏名】 原田 功

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度ガスの充填容器および当該容器に充填されたガス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高純度ガス充填用の金属製容器であって、水圧による耐圧試験を行ったのちにその容器の内表面を研削したことを特徴とする高純度ガス充填用容器。

【請求項 2】 容器の内表面から $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さを研削することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 3】 容器の内表面に存在する深さ $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の微小クラックが 1 平方センチメートル当たり延べ長さで 30 cm 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 4】 材質が鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼またはアルミニウム合金鋼のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 5】 砥材を用いて湿式研磨することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 6】 砥材を用いて乾式研磨することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれかに記載の容器に充填された高純度ガス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高純度ガスの充填容器およびこの容器に充填されたガスに関する。さらに詳しくは、水圧による耐圧試験を施した後、その内表面を一定の深さまで研削した高純度ガス充填容器およびこの容器に充填した高純度ガスに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体分野で使用されるガスの需要は大きく伸びており、またこれらの

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度ガスの充填容器および当該容器に充填されたガス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高純度ガス充填用の金属製容器であって、水圧による耐圧試験を行ったのちにその容器の内表面を研削したことを特徴とする高純度ガス充填用容器。

【請求項 2】 容器の内表面から $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さを研削することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 3】 容器の内表面に存在する深さ $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の微小クラックが 1 平方センチメートル当たり延べ長さで 30 cm 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 4】 材質が鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼またはアルミニウム合金鋼のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 5】 砥材を用いて湿式研磨することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 6】 砥材を用いて乾式研磨することを特徴とする請求項 1 に記載の高純度ガス充填用容器。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれかに記載の容器に充填された高純度ガス

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高純度ガスの充填容器およびこの容器に充填されたガスに関する。さらに詳しくは、水圧による耐圧試験を施した後、その内表面を一定の深さまで研削した高純度ガス充填容器およびこの容器に充填した高純度ガスに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体分野で使用されるガスの需要は大きく伸びており、またこれらの

ガスの高純度化が望まれている。これらの用途に使用される高純度ガスにおいて、水分はユーザーから嫌われる不純物成分の一つである。この水分は、高純度ガスの製造時には検出されなくても、ガスを容器に充填すると経時的に増加する場合がある。

本発明者らは、ガス中の水分量が経時増加する原因について調査した結果、日本国内において高压ガス保安法によって義務付けられている容器検査を行った直後の容器を使用した場合には、水分経時増加のトラブルが発生しやすいことを知見した。さらに詳しく解析した結果、水圧による耐圧試験後の容器内には乾燥操作により除去できない水分が残留しており、この水分が目的ガス充填後、徐々にガス中に混入し、目的ガス中の水分量が経時的に増加することが明らかとなった。

前記の除去しにくい水を除去するため、容器を加熱しながら内部の真空引きを行うなどの方法があるが水分を完全に除去することはできず有効な手段が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水圧による耐圧試験を実施したのちに残存する水分による純度低下を防止する充填容器およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、容器充填後の水分混入によるガス純度低下を防止する方法について鋭意検討を重ねた結果、水圧による耐圧試験を実施した後の容器の内表面を特定の厚さ研削することによって、ガス充填後の水分量の経時増加を防止できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち本発明は、

- (1) 高純度ガス充填用の金属製容器であって、水圧による耐圧試験を行ったのちにその容器の内表面を研削したことを特徴とする高純度ガス充填用容器。
- (2) 容器の内表面から $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さを研削することを特徴とする (1) に記載の高純度ガス充填用容器。

(3) 容器の内表面に存在する深さ $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の微小クラックが 1 平方センチメートル当たり延べ長さで 30 cm 未満であることを特徴とする (1) または (2) に記載の高純度ガス充填用容器。

(4) 材質が鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼またはアルミニウム合金鋼のいずれかであることを特徴とする (1) ~ (3) いずれかに記載の高純度ガス充填用容器。

(5) 砥材を用いて湿式研磨することを特徴とする (1) に記載の高純度ガス充填用容器。

(6) 砥材を用いて乾式研磨することを特徴とする (1) に記載の高純度ガス充填用容器。

(7) (1) ~ (6) いずれかに記載の容器に充填された高純度ガスに関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明において、高純度ガスとは常温において圧縮ガス又は液化ガスの状態のもので、純度が 99.99 モル% 以上のものをいう。また、高純度ガス充填用容器は金属製の耐圧容器であれば材質には特に限定はないが、通常、鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼、ないしアルミニウム合金鋼が使用される。

本発明の金属容器は、容器内面の研削により製造することができる。研削は、種々の研磨法が可能である。研磨法は湿式法及び乾式法の 2 つに大別されるが、本発明ではいずれを用いても良い。湿式研磨法の代表例としては、砥材と水および／又は溶剤とを封入した状態の容器に遊星運動を加えて研磨する、いわゆるバレル研磨法、薬剤によって容器の内面を部分的に溶解する方法、電解液を容器に封入した状態で陰極棒を差込み、容器を陽極として電流を流す、いわゆる電解研磨法などがある。また、乾式研磨法としては、砂・金属球を高圧で噴出させて研磨する、いわゆるショットブラスト研磨法、紙または布の表面に研磨材が接着剤で固着された構造を持つ塗布研磨材を用いて研磨する方法、研磨材同士を接着剤で固着させた砥石を用いて研磨する方法、中ぐり盤、円筒成型機などの

研削機器により研磨する方法が挙げられる。

【0006】

本発明における水圧による耐圧試験とは、対象となるガス充填容器内に水を張り、所定の試験圧力をかけることにより実施されるもので、日本国内では高压ガス保安法で規定された5年ごとの容器再検査の一部として実施が義務づけられており、諸外国でも同様の試験が行われることが多い。日本国内の耐圧試験では通常、容器に25MPaの水圧を印可するが、この際に容器内表面に微少なクラックが発生する。本発明において微小なクラックとは、深さが $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲にある亀裂を意味する。ここで発生する微小クラックの数や長さ、および深さは材質や容器の製法により異なるが、一般的な鉄-マンガン鋼製のガス容器の場合、微小クラックの長さは $100\mu\text{m}\sim 1\text{cm}$ 程度、1平方センチメートル当たりの延べ長さは $50\text{cm}\sim 100\text{cm}$ 程度、深さは $3\sim 30\mu\text{m}$ 程度である。

【0007】

水圧による耐圧試験においては、この微小クラック内に水が浸透し、通常の乾燥方法、たとえば $0.01\sim 10\text{mmHg}$ の範囲で真空引きをしながら容器を $110\sim 250^\circ\text{C}$ に加熱する程度では完全に除去することができない。除去されずに容器内に残留した水分は、目的の高純度ガスを充填した後、ガス中に徐々に混入してきて高純度ガス中の水分量を経時的に増加させる原因となる。

水圧による耐圧試験を施した容器内表面の水分残留量を低減し、充填ガスの純度低下を防止するため、原因となる微小クラックを容器内表面の研削によって除去するのが好ましい。この際の研削量は平均厚み換算で $5\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\sim 20\mu\text{m}$ であればさらに好ましい。研削量が $5\mu\text{m}$ 未満の場合、相当量の微小クラックが除去されずに残る場合がある。一方、研削量が $100\mu\text{m}$ 超であることには容器の性能の面で大きな問題はないが、このように過剰な研削は砥材の消費量、処理に必要な時間・労力といった点で無駄が多くなり好ましくない。 $1000\mu\text{m}$ を超えるような極端に多い量の研磨は容器の耐圧性能を低下させる可能性があり、避けるべきである。

【0008】

本発明においては、上述の研削厚みをで十分な効果があるが、最適な研削厚み

は容器材質により若干変化するので、研削後、容器内面に残存する微小クラックの量を指標として研削することにより、最適な管理が可能になる。容器の内表面に存在する深さ $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の微小クラックが 1 平方センチメートル当たり延べ長さで 30 cm 未満、更に好ましくは、深さ $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の微小クラックが延べ長さで 10 cm 未満まで研削するのが好ましい。

【0009】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0010】

〔実施例 1〕

水圧による耐圧試験を施した後の鉄-マンガン鋼製 47 L 高压用継ぎ目なしガス容器 2 本（耐圧試験前の内面粗度は 6 S であった。図中に 1 と示した。）に、各々 Si 含有量 50 重量 ppm で直径 5 mm の球形アルミナボール 5 kg、同様の材質で直径 3 mm の球状アルミナボール 5 kg、および平均粒子径 $5.0\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉 300 g を分散させた水 3 L を入れて、上部のバルブ接続用ねじ部に密栓をした（図中の 2）。この容器を横倒しにして研削装置（図中の 4）にセットし、研削装置を起動して研削を開始した。60 分間研削したのち、内容物を取り出し、高压純水により洗浄して残留固形物を排出した。更に純水を置換するためにイソプロピルアルコールで容器内を洗浄した。この段階で内面粗度を確認したところ、2 S であった。

この容器を 180°C の乾燥器に入れ、容器内部を乾燥窒素ガスで置換しながら 2 時間乾燥した。研削前後の容器重量を測定し、上記工程による重量減から容器内面の平均研削厚みを求めたところ、 $10.4\ \mu\text{m}$ であった。この内 1 本の容器を切断して試験片を作成し、内側表面をキーエンス社製 VH-7000 型表面顕微鏡を用いて撮影した。この画像をコンピュータに取り込んで、任意の 1 cm 四方内の深さ $1 \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲にある微小クラックの延べ長さを測定した結果、17 cm であった。

もう 1 本にバルブを取り付け、60℃の乾燥器に入れて内部を真空引きしながら 2 時間乾燥を行い、室温まで冷却した後、純度 99.999% の高純度 He ガスを 5 MPa の圧力まで充填した。充填日から、1 日後、7 日後、および 30 日後に当該容器内の He ガスを採取し、水晶発振式水分計を用いて水分分析を行った。表に示すとおり、水分量の増加は見られなかった。

【0011】

[実施例 2]

アルミナを主成分として 5 wt% の Si 分を含む材質からなる、直径 3 mm の球形の砥材 10 kg と、平均粒子径 50 μ m のアルミナ粉 300 g を分散させた水 3 L とを容器内に入れた以外、実施例 1 と同様の処理および評価を行った。イソプロピルアルコールによる洗浄後の表面粗度は 3 S であった。

この方法による平均研削厚みは 13.4 μ m、1 cm² の領域内の微小クラック延べ長さは 9.8 cm であった。容器に充填された He ガス中の水分分析の結果、表に示すように経時的な水分量の増加は見られなかった。

【0012】

[実施例 3]

研削方法をショットブラス法による乾式研磨とし、高圧純水による洗浄処理を行った以外は実施例 1 と同様の処理・評価を行った。平均研削厚みは 13.2 μ m であった。この処理では研削した表面の粗度が 6 S 以上と荒く、光学顕微鏡で撮影したが画像が不鮮明であったため微小クラックの長さを測定することはできなかった。

容器に充填された He ガスの水分分析を行った結果、表に示す通り経時的な水分量の増加は見られなかった。

【0013】

[比較例 1]

実施例 1 ～ 3 と同様の鉄-マンガン鋼製ガス容器に対し、研削操作を行わないまま内部をイソプロピルアルコールで洗浄し、実施例 1 と同様の乾燥操作および評価を実施した。内表面の顕微鏡観察を行ったが、実施例 3 と同様の理由で微小クラックの長さを測定することはできなかった。この容器に充填された He ガス

中の水分量は、表に示す通り経時的に増加した。

【0014】

[比較例2]

研削時間を20分間とした以外は実施例1と同様の方法で研削処理、内部洗浄、乾燥および評価を行った。内面粗度は3～4 S、平均研削厚みは3.7 μ m、1cm四方内の微小クラックの延べ長さは39.6cmであった。表に示した通り、この容器に充填されたHeガス中の水分量は経時的に増加した。

【0015】

[比較例3]

イソプロピルアルコールによる洗浄の後の容器乾燥を240℃とした以外は比較例2と同様に処理、評価を行った。表に示した通り、この容器に充填されたHeガス中の水分量は経時的に増加した。

【0016】

【表1】

水分 (ppm)	充填経日		
	1日	7日	30日
実施例1	<0.1	<0.1	<0.1
実施例2	<0.1	<0.1	<0.1
実施例3	<0.1	<0.1	<0.1
比較例1	0.8	1.5	3.8
比較例2	<0.1	0.5	1.2
比較例3	0.1	0.5	1.3

【0017】

【発明の効果】

本発明の容器を使用することにより、半導体分野等で使用される高純度高圧ガスを、それが水圧による耐圧試験後の容器に充填した場合であっても、水分量の経時的増加がない、安定した品質で提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ボンベの概略図

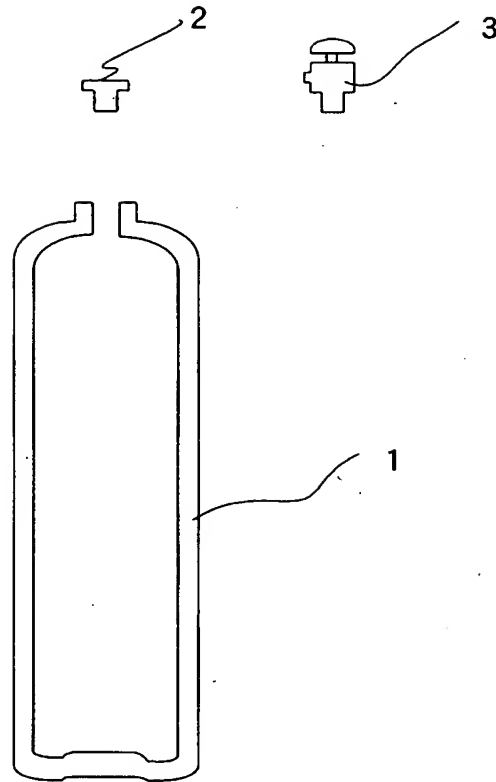
【図 2】 研磨装置の概略図

【符号の説明】

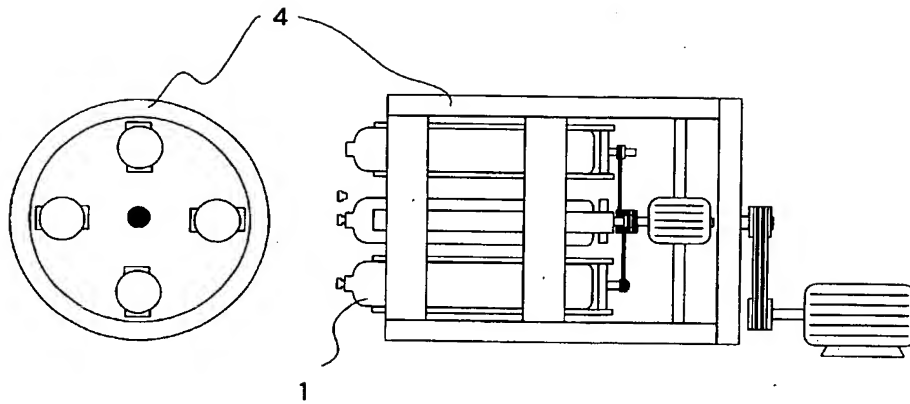
1. 容器本体
2. 密栓
3. バルブ
4. 研磨機

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約書】

【解決課題】 水圧による耐圧試験を施された後の、高純度ガス充填用の金属製ガス容器であって、ガス充填後にそのガスの水分量の経時増加がないもの、および高純度のガスを提供する。

【解決手段】 水圧による耐圧試験を施された後のガス容器に対して、その内表面から 5 ～ 1 0 0 μ m の厚さまで研削を施すことによって、容器内面の水分残留量を低減する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 0 5 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社